

АГЛОМЕРАЦИЯ МОЛЕКУЛ КНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Т.В. Богдан — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1078-1141 Эл. почта: chemist2014@yandex.ru (для переписки)

В.Е. Петренко — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID: 0000-0002-3300-7749. Эл. почта: ver@isc-ras.ru

Е.Г. Одинцова — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID: 0000-0001-5281-1815. Эл. почта: oeg@isc-ras.ru

М.Л. Антипова — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID: 0000-0002-9588-2741. Эл. почта: mla@isc-ras.ru

К.В. Богдан — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4733-9402. Эл. почта: bogdan.xenya.2013@post.bio.msu.ru

В.И. Богдан — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-9716-1748. Эл. почта: vibogdan@gmail.com

©2021. Поступила в редакцию 17.06.2021 г. Прошла рецензирование 03.07.2021 г.
Принята к публикации 03.07.2021 г.

Методом классической молекулярной динамики проведено моделирование структуры водных растворов кониферилового спирта (КС) в NVT-ансамбле при концентрации растворенного вещества 2 мас. %, при плотностях, отвечающих нормальным ($T = 298$ К, $P = 0,1$ МПа) и сверхкритическим ($T = 673$ К, $P = 23$ МПа) условиям состояния растворителя. Установлено, что при нормальных условиях в рассматриваемой системе все молекулы КС объединяются в единый агрегат. В сверхкритических условиях в структуре водно-органического раствора преобладают одиночные молекулы КС.

Ключевые слова: кониферилловый спирт, водные растворы, нормальные и сверхкритические условия, молекулярно-динамическое моделирование, агрегация

ВВЕДЕНИЕ

Кониферилловый спирт (КС) — основной из трех мономеров природного нерегулярного полимера — лигнина. Лигнин представляет интерес как компонент возобновляемого сырья для синтеза многих фенольных продуктов, широко используемых в органическом синтезе, и новых композиционных материалов. Поэтому выявление закономерностей химической трансформации лигнина в мономерные фенолы [фенол, метоксифенол (гваякол), кониферилловый спирт и иные лигнолы], а также установление структуры и термодинамической устойчивости водно-фенольных растворов — наиболее актуальные задачи фундаментального исследования лигнина и его практического применения. Одним из перспективных способов переработки природного лигнина, активно изучаемым в настоящее время, является его деполимеризация в суб- и сверхкритической воде. Однако выявление закономерностей таких

превращений осложняется трудностями при получении экспериментальных данных о структуре реакционной среды, как в нормальных условиях, так и при повышенных давлении и температуре. В настоящее время с этой целью применяют компьютерное моделирование, позволяющее получать информацию о структурных и динамических особенностях водно-органических растворов на молекулярном уровне.

В расчетной работе [1] при нормальных и сверхкритических (СК) условиях состояния растворителя изучали водные растворы малых молекул: этанола, фенола и гваякола, содержащих функциональные фрагменты природного лигнина (бензольные кольца и ОН-группы, алифатические группы с терминальным гидроксиллом, $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ -группы и метокси-группы $-\text{OCH}_3$). Было показано, что найденные тенденции в строении водных растворов этих молекул коррелируют с экспериментальными данными по химической трансформации этанола, фенола и гваякола в СК-условиях. Так, молекулы этилового спирта, находящиеся в водной оболочке при нормальных условиях, при переходе в СК-условия также остаются в водном окружении, что способствует их быстрому расщеплению молекулами воды. Ароматические фенол и гваякол проявляют склонность к образованию агломератов, и при попытке их газификации СК-водой происходит преимущественное формирование продуктов конденсации [2].

В настоящей работе представлены результаты классического молекулярно-динамического моделирования структуры водных растворов кониферилового спирта в NVT-ансамбле при концентрации растворенного вещества 2 мас. %, при плотностях, отвечающих нормальным ($T = 298 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$) и сверхкритических ($T = 673 \text{ К}$, $P = 23 \text{ МПа}$) условиям состояния растворителя. В отличие от работы [1] молекула растворенного вещества включает все характерные структурные фрагменты лигнолов.

Наша работа представляет интерес для многочисленных экспериментальных исследований закономерностей взаимодействия органических соединений со сверхкритической водой, как, например, работа [3]. В частности, изучение процессов сольватации мономерных звеньев лигнина способствует пониманию процессов их дальнейшей химической трансформации. Следует заметить, что в отличие от работ [4–6], в которых авторы исследовали сольватацию одной молекулы фенола, в нашей работе моделируется система из тридцати молекул кониферилового спирта в водном окружении, что позволяет учитывать агломерацию молекул фенола, которая является ключевым звеном в механизме образования лигнина.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Молекулярно-динамическое моделирование структуры водных растворов, содержащих 2 мас. % КС, проведено в классическом варианте с использованием программного пакета GROMACS [7]. Первоначально построены ячейки низкой плотности со случайным расположением молекул растворенного вещества, далее в ячейку добавляется растворитель. На следующем этапе плотность ячеек приводили к заданному значению путем изменения объема кубической ячейки. Ввиду низкой концентрации растворенного вещества при моделировании использовали значения плотностей для растворителей ($0,997$ и $0,133 \text{ г/см}^3$), отвечающих нормальным ($T = 298 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$) и

сверхкритическим условиям ($T=673$ К, $P=23$ МПа) соответственно [8]. Моделирование проводили в NVT-ансамбле; для описания молекул КС использовали силовое поле OPLS-AA [9], для молекул воды — модель TIP4P [10]. Для описания кулоновских взаимодействий в системе были рассчитаны частичные заряды на атомах молекулы КС с помощью программного пакета ORCA 4.0.1.2 [11]. Вычисления проводили методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP в базе 6-311++G** с поправкой Гримма D3. Для квантово-химических расчетов использовали вычислительные ресурсы МСЦ РАН — филиала ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН [12].

Общее число молекул в расчетной ячейке составило 10000: 30 молекул КС и 9970 молекул воды. В исходной расчетной ячейке молекулы КС были распределены случайным образом. Энергию модельных систем минимизировали методом скорейшего спуска с начальным шагом 0,01 нм с помощью программного пакета GROMACS [7]. Минимизацию энергии проводили до тех пор, пока значение силы, действующей на один атом, превышало $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{нм}^{-1}$. Для интегрирования уравнений движения использовали алгоритм leap-frog с шагом интегрирования 0,001 пс, для вычисления кулоновских взаимодействий — алгоритм PME (Particle-Mesh Ewald) с радиусом отсечения 10 Å. Для поддержания постоянной температуры использовали термостат Нозе—Гувера. Радиус отсечения ван-дер-ваальсовых взаимодействий был также равен 10 Å. Система была термостатирована в течение 10 нс, далее для анализа в течение 10 нс проводили запись молекулярно-динамических траекторий с записью координат и скоростей каждые 0,5 пс.

Анализ траекторий проводили с помощью программного пакета GROMACS [7].

Для характеристики структуры растворов были построены функции радиального распределения расстояний (ФРР) между центрами масс бензольных колец молекул КС по следующей формуле:

$$g(r) = \frac{\langle \sum_{i,j} \delta(r - r_{ij}) \rangle}{4\pi\rho r^2} \Delta r,$$

где r_{ij} — расстояние между центрами бензольных колец, ρ — числовая плотность молекул в интервале расстояний Δr .

Для исследования процессов агломерации молекул спирта использована программа g_clustsize для выделения агломератов, реализованная в пакете GROMACS [7]. Программа позволяет объединять молекулы в агломерат, если расстояние между двумя произвольными атомами двух молекул меньше заданного радиуса отсечения. Таким способом были получены сведения о количестве и размере образующихся агломератов в ходе моделирования. Для выделения агломерата в качестве минимального геометрического критерия использовали расстояние 0,35 нм между любыми атомами, принадлежащими разным молекулам, за исключением атомов водорода. Данный критерий ограничивает возможные конфигурации агломератов только непосредственными контактами между молекулами. Кроме того, для уточнения сведений об агломерации молекул использовали расширенный критерий агломерации: расстояние между молекулами увеличивали до 0,95 нм с шагом 0,15 нм.

Также с использованием сервисов GROMACS [7] были построены функции пространственного распределения молекул воды вокруг выбранной молекулы КС.

Вкладка к статье Т.В. Богдан, В.Е. Петренко, Е.Г. Одинцова,
 М.Л. Антипова, К.В. Богдан, В.И. Богдан «Агломерация молекул
 кониферилового спирта в водных растворах при нормальных
 и сверхкритических условиях»

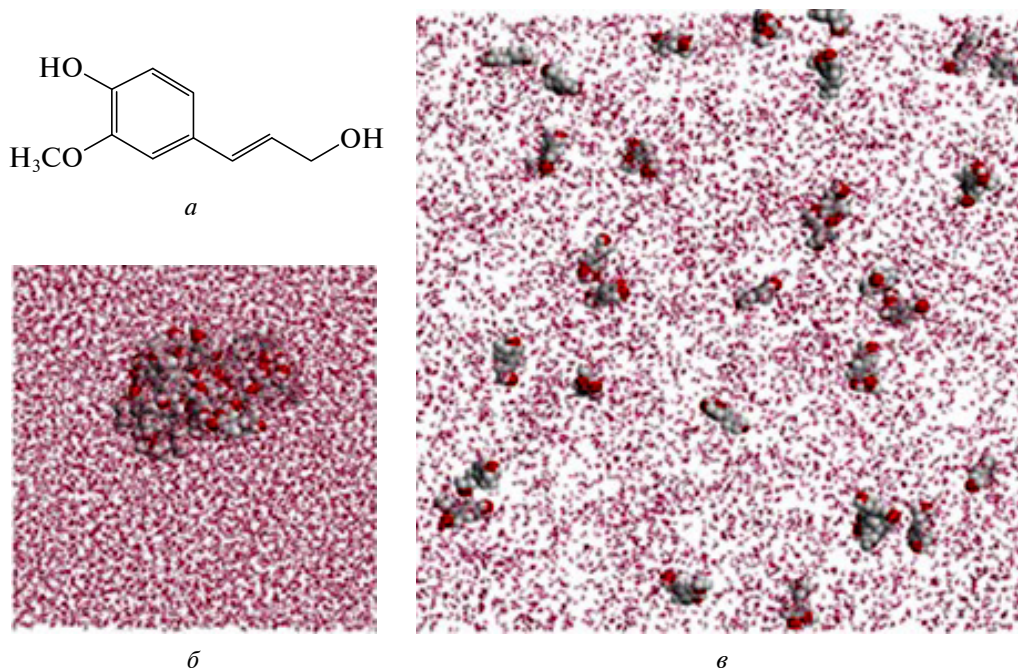


Рис. 1. Молекула кониферилового спирта (*a*) и вид расчетной ячейки, в которой молекулы спирта представлены в объемном виде, для различных условий:
б — нормальные; *в* — сверхкритические

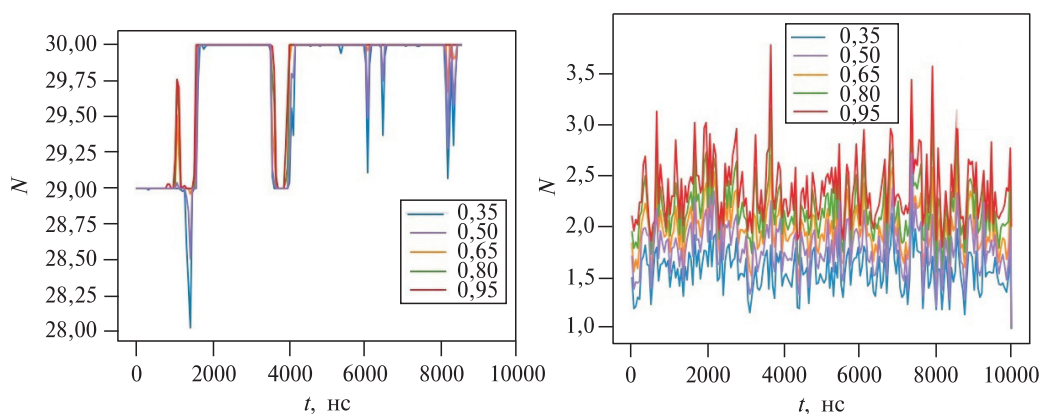


Рис. 3. Динамика изменения максимального размера агломерата (N) из молекул КС при варьировании критерия связывания от 0,35 до 0,95 нм для различных условий:
a — нормальные; *б* — сверхкритические

Вкладка к статье Т.В. Богдан, В.Е. Петренко, Е.Г. Одинцова,
М.Л. Антипова, К.В. Богдан, В.И. Богдан «Агломерация молекул
кониферилового спирта в водных растворах при нормальных
и сверхкритических условиях»

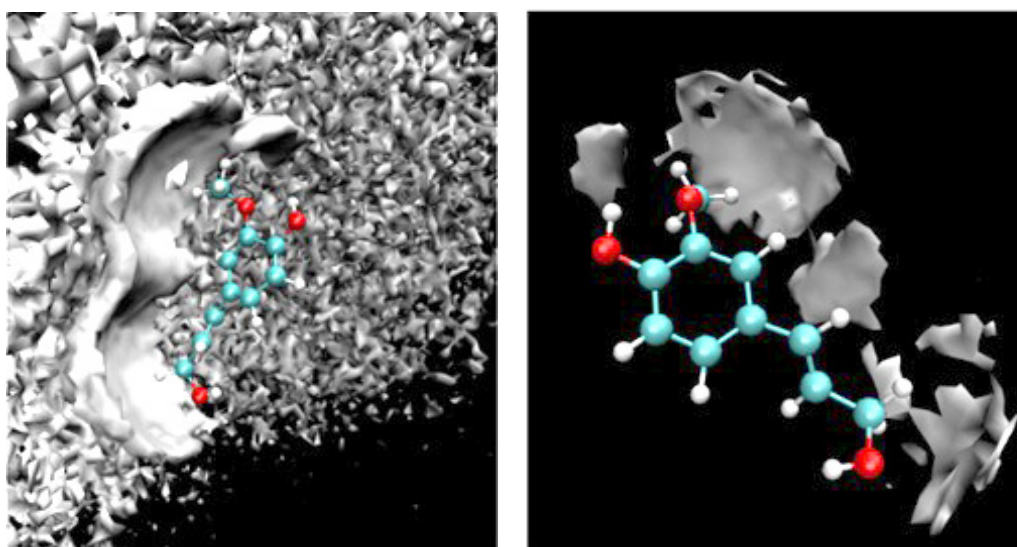


Рис. 4. Функции пространственного распределения молекул воды вокруг молекулы кониферилового спирта, находящейся на поверхности кластера из его молекул:
a — водное окружение (более плотное) формируется только с одной стороны молекулы, вблизи поверхности кластера; *b* — в первую очередь сольватируются гидрокси- и метокси- группы

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вид расчетной ячейки для нормальных и сверхкритических условий приведен на рис. 1 (см. цв. вкладку), из которого видно, что при нормальных условиях происходит объединение молекул КС в единый агломерат, а при сверхкритических — имеет место равномерное распределение молекул внутри расчетной ячейки.

На рис. 2 показана ФРП для расстояний между центрами бензольных колец молекул КС. Для нормальных условий (см. рис. 2*a*) имеется один несимметричный максимум в области расстояний от 0,4 до 2 нм, область максимальных значений отвечает 0,4–0,7 нм, что соответствует непосредственным контактам между молекулами: при 0,4 нм бензольные кольца располагаются параллельно, а при 0,7 нм — перпендикулярно. Такой вид функции отражает близкое расположение всех молекул КС в элементарной ячейке (рис. 1*a*) и образование единого агрегата. При переходе к СК-условиям максимум ФРП исчезает, что означает отсутствие стабильных агломератов.

С помощью программы *g_clustsize* рассчитаны максимальные и средние размеры образующихся агломератов как количество молекул растворенного вещества на заданном расстоянии от выбранной молекулы. На рис. 3 (см. цв. вкладку) показана динамика изменения максимального размера агломерата из молекул КС на разных шагах моделирования и при варьирования критерия агломерации от 0,35 нм до 0,95 нм. При нормальных условиях большую часть времени молекулы находятся близко друг к другу, и размер агломерата из молекул КС равен 30 независимо от критерия связывания (рис. 3*a*). Следует заметить, что при нормальных условиях в отдельные моменты времени единый агломерат из молекул КС сохраняется только при критерии агломерации выше 0,5 нм. Другими словами, происходит удаление отдельных молекул на расстояния, превышающие 0,5 нм. Эти данные указывают на «набухание»

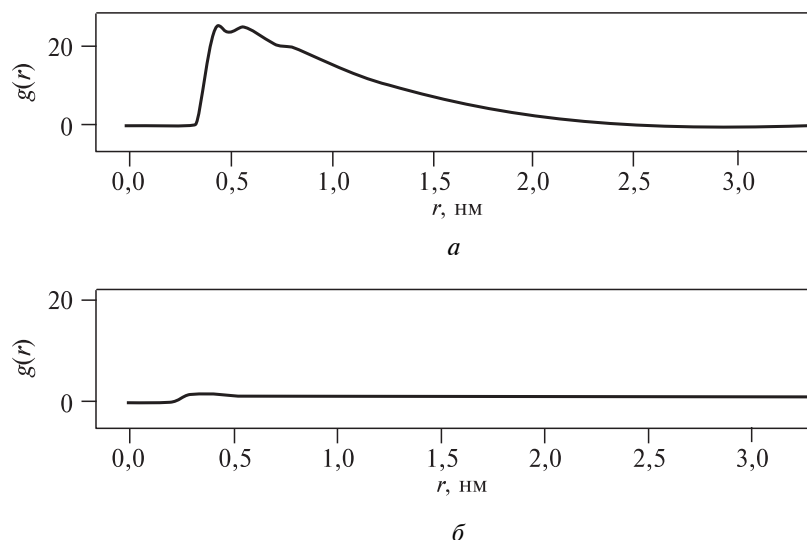


Рис. 2. Функция радиального распределения для расстояний между центрами бензольных колец молекул КС в разных условиях:
а — нормальные; б — сверхкритические

агломерата в нормальных условиях и возможное отщепление отдельных молекул с его поверхности¹.

В сверхкритических условиях средний размер агломерата не превышает 1,05 при критерии связывания 0,5 нм, что указывает на преобладание одиночных молекул КС. Однако данные о максимальном размере агломерата позволяют оценить количество молекул КС, находящихся в непосредственном контакте друг с другом в отдельные моменты времени (рис. 3б). Видно, что при критерии связывания 0,35 нм в СК-условиях находиться рядом могут только две молекулы КС, а при увеличении критерия связывания до 0,65 нм — до трех молекул.

Для характеристики водного окружения агломерата из молекул КС были построены функции пространственного распределения (ФПР), при этом показано, что молекулы воды преимущественно расположены вокруг молекул КС, которые находятся на поверхности агломерата. Это иллюстрирует рис. 4 (см. цв. вкладку), откуда следует, что водное окружение молекулы на поверхности агломерата формируется со стороны, обращенной к растворителю, при этом в первую очередь сольватируются спиртовые и метокси-группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено классическое молекулярно-динамическое моделирование структуры водных растворов кониферилового спирта в NVT-ансамбле при концентрации растворенного вещества 2 мас. %, при плотностях, отвечающих нормальным ($T = 298$ К, $P = 0,1$ МПа) и сверхкритическим ($T = 673$ К, $P = 23$ МПа) условиям состояния растворителя. Рассчитаны функции радиального распределения для расстояний между центрами масс бензольных колец молекул КС. Проведена оценка агломерации молекул КС в нормальных и сверхкритических условиях. Установлено, что при нормальных условиях в рассматриваемой системе все молекулы КС объединяются в единый агломерат (глобулу). В процессе моделирования может происходить отщепление отдельных молекул КС с поверхности агломерата с их последующим присоединением. В сверхкритических условиях в структуре водно-органического раствора преобладают одиночные молекулы КС. При сопоставлении полученных результатов с данными работы [1], в которой был проведен анализ агломерации молекул фенола и гваякола в водных растворах, видно, что при нормальных условиях агломерация молекул КС, по сравнению с фенолом и гваяколом, выражена значительным образом (для последних максимальный размер кластера в нормальных условиях достигал 5–6 молекул), а в сверхкритических условиях системы ведут себя одинаково. Полученные данные коррелируют с результатами работы [13], в которой отмечается большая устойчивость кластеров из молекул фенолов по сравнению с водными кластерами и смешанными водно-фенольными.

¹Следует заметить, что объединение молекул КС в один агломерат начинается на стадии термостатирования системы. Для проверки полученных данных об образовании единого агрегата из молекул КС при нормальных условиях в работе несколько раз проводили моделирование с использованием разного начального приближения. В одном из них при охлаждении системы, предварительно нагретой в СК-условиях, до нормальной температуры вновь происходило образование агломерата, включающего все молекулы КС. В другом методе использовали агломерат из 12 молекул КС и помещали его в водное окружение, за время моделирования наблюдали «набухание» агломерата и отщепление отдельных молекул, которые далее опять присоединялись к агломерату.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №18-29-06072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Е.С., Богдан Т.В. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 1. С.103.
2. Богдан В.И., Кондратюк А.В., Коклин А.Е., Лунин В.В. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. № 4. С. 80.
3. Федяева О.Н., Востриков А.А. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2012. Т. 7. № 1. С. 64.
4. Plugatyr A., Svishchev I.M. // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. P. 2555.
5. Plugatyr A., Svishchev I.M. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. P. 024507.
6. Gierszal K.P., Davis J., Hands D., Wilcox D.S., Sliphenko L.V., Ben-Amotz D. // Phys.Chem. Lett. 2011. Vol. 2. P. 2930.
7. Abraham M.J., Spoel D., Lindahl E., Hess B. GROMACS development team. 2015. GROMACS User Manual version 5.0.7. <http://gromacs.org>
8. Thermophysical Properties of Fluid Systems. 2018. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
9. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 11225.
10. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. No 2. P. 926.
11. URL: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>
12. Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences. URL: <http://old.jscc.ru>
13. Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N. // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. No 5. P. 843. DOI 10.1021/jp046499r

AGGLOMERATION OF CONIFERYL ALCOHOL MOLECULES IN AQUEOUS SOLUTIONS UNDER NORMAL AND SUPERCRITICAL CONDITIONS

T.V. Bogdan — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1078-1141. E-mail: chemist2014@yandex.ru (for correspondence)

V.E. Petrenko — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia ORCID: 0000-0002-3300-7749. E-mail: vep@isc-ras.ru

E.G. Odintsova — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia. ORCID: 0000-0001-5281-1815. ORCID 0000-0001-5281-1815. E-mail: oeg@isc-ras.ru

M.L. Antipova — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia. ORCID: 0000-0002-9588-2741. E-mail: mia@isc-ras.ru

K.V. Bogdan — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4733-9402. E-mail: bogdan.xenya.2013@post.bio.msu.ru

V.I. Bogdan — M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-9716-1748. E-mail: vibogdan@gmail.com

The method of classical molecular dynamics was used to model the structure of aqueous solutions of coniferyl alcohol (CA) in the NVT-ensemble at a solute concentration of 2 wt. %, at densities corresponding to normal ($T = 298$ K, $P = 0.1$ MPa) and supercritical ($T = 673$ K, $P = 23$ MPa) conditions of the solvent. It was found that under normal conditions in the system under consideration, all CA molecules are united into one

agglomerate. Under supercritical conditions, single CA molecules predominate in the structure of an aqueous-organic solution.

Key words: coniferyl alcohol, aqueous solutions, normal and supercritical conditions, molecular dynamics modeling, agglomeration

ACKNOWLEDGMENTS

This study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 18-29-06072).

REFERENCES

1. *Alekseev E.S., Bogdan T.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1217. <https://doi.org/10.1134/S1990793120070209>
 2. *Bogdan V.I., Kondratyuk A.V., Koklin A.E., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. No 7. P. 1207. <https://doi.org/10.1134/S1990793117070041>
 3. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 6. P. 844. <https://doi.org/10.1134/S1990793112070044>
 4. *Plugatyr A., Svishchev I.M.* // J. Phys. Chem. B 2011. Vol.115. P. 2555.
 5. *Plugatyr A., Svishchev I.M.* // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. P. 024507.
 6. *Gierszal K.P., Davis J., Hands M. D., Wilcox D.S., Slipchenko L.V., Ben-Amotz D.* // Phys. Chem. Lett. 2011. Vol. 2. P. 2930.
 7. *Abraham M.J., Spoel D., Lindahl E., Hess B.* GROMACS development team. 2015. GROMACS User Manual version 5.0.7. <http://gromacs.org>
 8. Thermophysical Properties of Fluid Systems. 2018. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
 9. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 11225.
 10. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. No 2. P. 926.
 11. URL: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>
 12. Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences. URL: <http://old.jscc.ru>
 13. *Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N.* // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. No 5. P. 843. DOI 10.1021/jp046499r
-
-